

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-080371

(43)Date of publication of application : 13.03.1992

(51)Int.Cl.

C23C 16/50

B01J 19/08

C23C 16/30

C23C 16/44

H01L 31/04

(21)Application number : 02-194002

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 24.07.1990

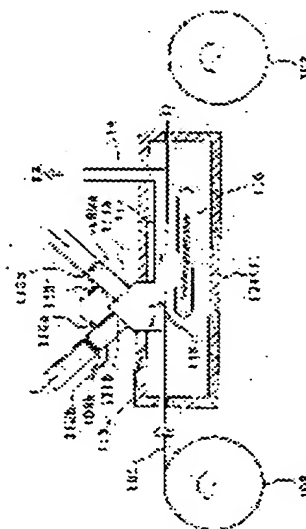
(72)Inventor : SAKAI AKIRA

## (54) METHOD AND DEVICE FOR FORMATION OF DEPOSIT FILM

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To stably mass-produce a high-performance photoelectromotive element by use of a tilt-type band profile by allowing the mixed flow of an active seed and a precursor to flow through the space which is surrounded by both a wall provided in the direction along the surface of a base body and this surface of the base body and thereafter exhausting this mixed flow.

**CONSTITUTION:** The N layer of amorphous Si is previously laminated on a base body 101 made of stainless steel. This base body 101 is introduced into an I layer film formation chamber (I). Gas such as H<sub>2</sub> and Ar becoming an active seed is introduced from an introduction port 110a. Gas such as SiF<sub>4</sub> and GeF<sub>4</sub> becoming a precursor is introduced from an introduction port 110b. Prescribed microwave effective power is supplied to the plasma generation chambers 109a, 109b and prescribed trigger is imparted to generate plasma. The active seed and the precursor are introduced into a reaction chamber 113 and a flow 116 is formed. This flow 116 is passed through the space which is surrounded by both a wall 117 provided along the surface of the base body 101 and this surface of the base body 101 and exhausted from an exhaust pipe 114. Thereby an amorphous SiGe film is stably mass-produced by use of a tilt-type band profile wherein Ge concn. in the I layer is made higher as the base body 101 approaches an exhaust port and a band gap is made small according thereto.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-80371

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)3月13日

C 23 C 16/50  
B 01 J 19/08  
C 23 C 16/30  
16/44  
H 01 L 31/04

H

8722-4K  
6345-4C  
8722-4K  
8722-4K

7522-4M H 01 L 31/04

T

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全16頁)

⑮ 発明の名称 堆積膜形成方法及び装置

⑯ 特 願 平2-194002

⑰ 出 願 平2(1990)7月24日

⑱ 発 明 者 酒 井 明 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
⑲ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
⑳ 代 理 人 弁理士 荻上 登規

明 細 書

1. 発明の名称

堆積膜形成方法及び装置

2. 特許請求の範囲

(1) 少なくとも水素を含むガスを活性化して得られる活性種(A)と少なくともシリコンとシリコン以外の周期律表第IV族の中から選ばれる1種以上の元素とハロゲンを含む原料ガスを活性化して得られる前駆体(B)を混合して得られる流れ(AB)をその表面に沿った方向に移動している基体上まで導き、該基体上に機能性堆積膜を形成する堆積膜形成方法において、前記流れ(AB)が前記基体の表面に沿った方向に具備された壁と前記基体表面によって囲まれた空間内を流れた後排気されるようにしたことを特徴とする堆積膜形成方法。

(2) 少なくとも水素を含むガスを活性化して得られる活性種(A)と少なくともシリコンとシリコン以外の周期律表第IV族の中から選ばれる1種以上の元素とハロゲンを含む原料ガスを活性

化して得られる前駆体(B)を混合して得られる流れ(AB)をその表面に沿った方向に移動している基体上まで導き、該基体上に機能性堆積膜を形成する堆積膜形成方法において、さらに少なくとも周期律表第IV族の元素を含まないガス(C)を該ガス(C)の流れの方向と前記流れ(AB)の方向のなす角度が10°以上90°以下となるように導入する事を特徴とする堆積膜形成方法。

(3) 前記ガス(C)を予め活性化しておくことを特徴とする請求項(2)記載の堆積膜形成方法。

(4) 少なくとも水素を含むガスを活性化して得られる活性種(A)と少なくともシリコンとシリコン以外の周期律表第IV族の中から選ばれる1種以上の元素とハロゲンを含む原料ガスを活性化して得られる前駆体(B)を混合して得られる流れ(AB)をその表面に沿った方向に移動している基体上まで導き、該基体上に機能性堆積膜を形成する堆積膜形成方法において、前記流れ(AB)の方向と前記基体の表面の法線の

## 特開平4-80371 (2)

なす角が $30^\circ$ 以上 $90^\circ$ 以下であることを特徴とする堆積膜形成方法。

- (5) 少なくとも水素を含むガスを活性化して得られる活性種(A)と少なくともシリコンとシリコン以外の周期律表第IV族の中から選ばれる1種以上の元素とハロゲンを含む原料ガスを活性化して得られる前駆体(B)を混合して得られる流れ(AB)をその表面に沿った方向に移動している基体上まで導き、該基体上に機能性堆積膜を形成する堆積膜形成装置において、前記流れ(AB)が前記基体の表面に沿った方向に具備された壁と前記基体表面によって囲まれた空間内を流れた後排気されるようにしたことを特徴とする堆積膜形成装置。
- (6) 少なくとも水素を含むガスを活性化して得られる活性種(A)と少なくともシリコンとシリコン以外の周期律表第IV族の中から選ばれる1種以上の元素とハロゲンを含む原料ガスを活性化して得られる前駆体(B)を混合して得られる流れ(AB)をその表面に沿った方向に移動

している基体上まで導き、該基体上に機能性堆積膜を形成する堆積膜形成装置において、さらに少なくとも周期律表第IV族の元素を含まないガス(C)を該ガス(C)の流れ方向と前記流れ(AB)の方向のなす角度が $10^\circ$ 以上 $90^\circ$ 以下となるように導入する手段を有することを特徴とする堆積膜形成装置。

- (7) 前記ガス(C)が予め活性化されていることを特徴とする請求項(6)記載の堆積膜形成装置。
- (8) 少なくとも水素を含むガスを活性化して得られる活性種(A)と少なくともシリコンとシリコン以外の周期律表第IV族の中から選ばれる1種以上の元素とハロゲンを含む原料ガスを活性化して得られる前駆体(B)を混合して得られる流れ(AB)をその表面に沿った方向に移動している基体上まで導き、該基体上に機能性堆積膜を形成する堆積膜形成装置において、前記流れ(AB)を前記流れ(AB)の方向と前記基体の表面の法線のなす角が $30^\circ$ 以上 $90^\circ$ 以下となるように導入する手段を有することを

特徴とする堆積膜形成装置。

## 3. 発明の詳細な説明

(発明の属する技術分野)

本発明は、シリコンを含有する堆積膜ととりわけ、光起電力素子の形成に好適な製造方法及び装置に関するものである。

(従来技術の説明)

例えば、アモルファスシリコン膜(以下、 $a-Si$ と略す。)等の機能性堆積膜の形成には、真空蒸着法、プラズマCVD法、CVD法、反応性スパッタリング法、イオンプレーティング法、光CVD法等が試みられており、一般的には、プラズマCVD法が広く用いられ、企業化されている。

しかしながら、一般にこれ等の堆積膜形成法による堆積膜は電気的、光学的特性及び繰返し使用での疲労特性あるいは使用環境特性、さらには均一性、再現性を含めた生産性、量産性の点において更に総合的な特性の向上を図る余地がある。その中でも、電気的、光学的、光電的乃至は機械

的特性の夫々を十分に満足させ得る堆積膜を発現させるためには、現状ではプラズマCVD法によって形成することが最良とされているが、堆積膜の応用用途によっては、大面積化、膜厚均一化と共に一層の膜品質の均一性の向上を図りながら、しかも高速成膜によって再現性のある量産化を図らねばならないため、プラズマCVD法による堆積膜の形成においてもこれらのことが、今後改善すべき問題点として指摘されていた。そこで、これらの問題点を解決する手段として、基体上に堆積膜を形成するための成膜空間に、活性化空間において生成される堆積膜形成用の原料となる前駆体(B)と、活性化空間において生成され、前記前駆体と相互作用をする活性種(A)とを導入することによって、前記基体上に堆積膜を形成する堆積膜形成法が提案された。

なお、「前駆体(B)」とは形成される堆積膜の原料には成り得るが、そのままのエネルギー状態では堆積膜を形成することが全くまたは殆どできないものをいい、「活性種(A)」とは、前記

## 特開平4-80371 (3)

前駆体 (B) と化学的相互作用を起こして、例えば前駆体 (B) にエネルギーを与えたり、前駆体 (B) と化学的に反応したりして前駆体 (B) を堆積膜を形成することができる状態にする役目になうものを云う。したがって、活性種 (A) としては、形成される堆積膜を構成する構成要素に成る構成要素を含んでいても良く、あるいはそのような構成要素を含んでいなくとも良い。

この堆積膜形成方法は良質で安価な  $\alpha$ -Si を用いた光起電力素子の製造にも好適なものであり、特に基体にロール状のものを用いたロール ツー ロールの量産装置を組むことにより、生産性の大きな向上が見込まれている。

一方、光起電力素子の中でも周期律表第 IV 族の元素を含むアモルファス材料を用いた太陽電池の高性能化への研究開発はめざましく、太陽光のスペクトルの全域を有効に吸収し、より高い光電変換効率を得るために短波長感度の高い材料、例えばアモルファスシリコンカーバイド (以下  $\alpha$ -SiC と略す。) 等や、長波長感度の高い材料、

例えばアモルファスシリコンゲルマニウム (以下  $\alpha$ -SiGe と略す。) 等のアモルファス材料が開発されている。これら各材料で作られる太陽電池を積層したトリプル構成のもので現在大きな成果が上がりつつある。

また、単層構成の太陽電池においても、光入射側により大きなバンドギャップ (以下  $E_g$  と略す。) を持ち、酸厚方向に小さくなる傾斜型のバンドプロファイルをもたせることにより、開放電圧  $V_{oc}$  を増加させ、変換効率を向上させることが可能である。このバンドプロファイルを第 7 (A) 図に示す。

また、特に真性の  $\alpha$ -Si、 $\alpha$ -SiGe 及び  $\alpha$ -SiC 膜において移動度の低い正孔を 1 層中でそのドリフトを助長するようなバンドプロファイルも考案されている。即ち、第 7 (B) 図に示すバンドプロファイルを作れば光生成された正孔の順方向へのドリフトが助長され太陽電池の FF が向上する。さらに第 7 (B) 図のバンドプロファイルで受光面側に第 7 (A) 図に示したバンド

プロファイルと同じ効果をもつバッファ層を設けた第 7 (C) 図に示すバンドプロファイルにすることで高い開放電圧と高い FF を得ることが可能となる。このように第 7 (C) 図に示すバンドプロファイルを夫々のバンドギャップの大きさの異なるアモルファス材料、例えば  $\alpha$ -SiGe 及び  $\alpha$ -SiC 膜で作り積層することにより極めて高効率な太陽電池等の光起電力素子を作成することが可能である。

しかしながら、このような傾斜型バンドプロファイルをもつ高性能な光起電力素子を大量に生産するためには、なるべく簡素な装置構成で、管理すべき項目数の少ない量産方式及び装置の設計が必要である。

ロール ツー ロールにてこれら傾斜型バンドプロファイルをもつ光起電力素子を量産するには、 $E_g$  が段階的に異なる成膜室を複数個直列に設置することで対処可能と考えられるが、傾斜が階段型で最良の傾斜型バンドプロファイルが得られないばかりか、成膜室の増加により、設備費、

運転費及び管理項目の増加がもたらされ光起電力素子の製造コストを引き上げてしまうなどの欠点を有していた。

## 〔発明の目的〕

本発明の目的は、傾斜型バンドプロファイルを用いた高性能な光起電力素子をロール ツー ロールの量産装置において作成するのに適した堆積膜形成方法及びそのための装置を提供することにある。

本発明の目的は、傾斜型バンドプロファイルを用いた高性能な光起電力素子を安定的に量産し、かつ、その生産コストの軽減を可能にする堆積膜形成方法及びそのための装置を提供することにある。

## 〔発明の構成〕

本発明は、少なくとも水素を含むガスを活性化して得られる活性種 (A) と少なくともシリコンとシリコン以外の周期律表第 IV 族の中から選ばれる 1 種以上の元素 (b) とハロゲンを含む原料ガスを活性化して得られる前駆体 (B) を混合して

## 特開平4-80371 (4)

得られる流れ (A B) をその表面に沿った方向に移動している基体上まで導き、該基体上に機能性堆積膜を形成する堆積膜形成方法において、前記流れ (A B) の進行方向に対し、下流に行くに従って前記基体上に得られる堆積膜中に含まれるシリコン原子数に対する前記元素 (b) の原子数の割合が徐々に高くなる特徴を利用したものであり、以下この作用について説明する。

第8図は、本発明の作用を説明するための装置の上面図である。

第8図において、1は前記活性種 (A) になる少なくとも水素を含むガスを導入する導入管、2は前記前駆体 (B) になる少なくともシリコンとシリコン以外の周期律表第IV族の内から選ばれる1種以上の元素 (b) とハロゲンを含む原料ガスを流す導入管である。3はマイクロ波プラズマ発生装置でこれらのガスの一部または全部を活性化させプラズマにし、前記活性種 (A) 及び前記前駆体 (B) を生成させる。これらを混合して得られる流れ (A B) を5の矢印で示す。該流れ

(A B) を所定の温度に維持された基体6上に導入した後、4の真空チャンパーから外部へ排気される。

1のガス導入管より水素及びArガスを、また、2のガス導入管よりSiF<sub>4</sub>及びGeF<sub>4</sub>ガスを第1表にまとめた条件で導入し、3のマイクロ波プラズマ発生装置にマイクロ波実効パワーを所定量かけると前記活性種 (A) に対応する水素原子と活性化したSiF<sub>4</sub>及びGeF<sub>4</sub>から生成される前記前駆体 (B) に対応する前駆体が夫々発生し、2の導入管出口にて混合して6の基体上にa-SiGe膜を堆積させる。6の基体にコーニング社製7059ガラス基板を設置し、前記流れ (A B) の流れる方向にTaucプロットによりそのバンドギャップの分布を求めた。さらに6の基体にアルミニウム基板を設置し同様に前記流れ (A B) の流れる方向にXMAによりその膜中Ge濃度の分布を求めた。これらを第9図のグラフにまとめる。

第9図において、横軸xは前記流れ (A B) の

流れる方向に目盛をとり、縦軸は、夫々E<sub>g</sub>及び膜中Ge濃度である。第9図より、前記流れ (A B) の方向で下流に進むにつれ、基体上に得られる堆積膜の膜中Ge濃度は約2 (atomic%) から約40 (atomic%) まで直線的に増加しており、これにともないE<sub>g</sub>も1.7 (eV) から1.4 (eV) まで直線的に減少しているのがわかる。

同様に、a-SiC膜作成の例をあげる。ガス導入管102よりGeF<sub>4</sub>に代えてCF<sub>4</sub>を導入し第1表にまとめた所定の作成条件により基体上にa-SiC膜を作成する。a-SiGe膜の場合と同様にして、6の基体上の分布をE<sub>g</sub>及び膜中C濃度に関して調べたところ、a-SiGe膜の場合と同様に流れの下流方向に行くに従って、バンドギャップは1.7 (eV) から2.1 (eV) の範囲まで直線的に増加し、膜中C濃度について約3 (atomic%) から20 (atomic%) まで直線的に増加する傾向にあることが判明した。

本発明者は、このように前記流れ (A B) の進行方向に対し下流に行くに従って基体上に堆積

する堆積膜中のシリコン原子数に対する前記元素 (b) の原子数の割合が徐々に高くなるとともにE<sub>g</sub>も徐々に変化するという知見を得、該知見をロールツーロール型装置に適用することにより傾斜型バンドプロファイルをもつ太陽電池の大量生産を可能としたものである。

即ち、本発明によればまず、前記基体に沿って壁を設け、該壁の一端には排気装置に直結する排気管を具備し、また他端には、前記活性種 (A) と前記前駆体 (B) を混合して導入可能な導入口を設けることにより、かかる前記流れ (A B) を、前記基体の表面に沿った方向に作ることが可能となる。

また、前記流れ (A B) を前記基体の表面に垂直に導入するとともに、その流れの方向が前記流れ (A B) の流れの方向と10°以上90°以下となるガス (C) を導入することにより、前記流れ (A B) の方向を前記基体の表面に対し垂直方向から前記基体の表面に沿った方向に変えることが可能である。この際、予めガス (C) を活性化

## 特開平4-80371 (5)

させて導入することも可能であり、基板表面のブリスバタによる洗浄効果、及び前記活性種(A)と前記前駆体(B)の基板表面での反応を補助する効果等が期待できる。

さらに、前記流れ(AB)の方向が前記基板の表面に法線となす角が $30^\circ$ 以上 $90^\circ$ 以下なる角度で前記基板表面に導入することにより前記流れ(AB)を前記基板の表面に沿った方向に流すことも可能である。

以下、本発明を具体的な実施例を基に詳細に説明する。

実施例1

第1(A)、1(B)及び1(C)図は本発明の光起電力素子の大量生産装置の概略図を示すものであり、特に第1(C)図は本発明の特徴を最もよく表す図面である。第1(A)図において、101はステンレス製の基板、102、103はそれぞれ101を送り出すロールと巻き取るためのロールである。102及び103は大気中にある。104のシリーズ番号は、太陽電池量産のた

めの真空チャンバーであり、104は予備排気と予備加熱を兼ねたローF室である。104(N)、104(I)及び104(P)はそれぞれN層、I層、及びP層の成膜室である。104(O)は透明導電膜の蒸着室で、各部屋とも独立の排気ユニットを備えている。

続いて、第1(B)図は、104(N)及び104(P)に用いられる成膜室を説明するための図面である。同図において105は石英製のガラス管であり、水素または水素を含むガスを導入することが可能である。一方106は石英製のガラス管であり、105と同軸2重管構造を成し、シリコンまたはシリコン以外の周期律表第Ⅲ族、Ⅳ族、及びⅤ族の元素とハロゲンを含むガスを導入することが可能である。107はプラズマ発生装置でありマイクロ波電源ユニット(図示せず)を備え、105及び106より導入されるガスの一部または全部をプラズマ化させるための装置である。また107はマイクロ波プラズマ発生装置に代えて、RFによるプラズマ発生装置を用いるこ

とも可能である。108はステンレスロール基板101の加熱用赤外線ランプであり、101を所定の温度まで上昇させ維持するものである。

チャンバー104(N)ではN層をチャンバー104(P)ではP層を作成するがN層の例をとって説明すると、予め101を所定の温度に加熱しておき、石英製ガラス管105に水素とArをまた石英製ガラス管106にSiF<sub>4</sub>とPH<sub>3</sub>を所定量流す。本発明の作用で説明したようにマイクロ波電源より所定のマイクロ波実効パワーを供給しプラズマを発生させるとH<sub>2</sub>、Ar、SiF<sub>4</sub>及びPH<sub>3</sub>の一部または全部が活性化され石英製ガラス管106の出口で会合しながら101上に輸送され101上にN型のa-Si膜を形成する。

次にマイクロクリスタルシリコン(以下 $\mu$ C-Siと略す。)のP層の作成について説明する。P層作成はN層作成に比べるとPH<sub>3</sub>に代えてBF<sub>3</sub>を106より導入するのと $\mu$ C-Si作成のための条件としてH<sub>2</sub>流量を50%程度増や

す点で異なる。このようにして、 $\mu$ C-SiのP層を101上に堆積することが可能であるが、N層及びP層の作成条件を第2表にまとめて示す。

続いて本発明の特徴となるI層の作成方法について、傾斜型のa-SiGe層を例にとって説明する。

第1(C)図は、本発明の特徴を説明するためのI層成膜室104(I)の概略図である。同図においてステンレス基板101はN層成膜室においてa-SiのN層を積層した状態で104(I)へ送り込まれる。109a、bはマイクロ波キャビティ型空洞共振器で、111a、bはメッシュ、112a、bはアルミナ窓、110a、bはガス導入口である。110a、bより所定のガスを、また109a、bに所定のマイクロ波実効パワーを供給し(第3表にまとめて示す。)、所定のトリガーをかけることにより109a、b両キャビティ内でプラズマが発生し、111a、bのメッシュを通して活性種及び前駆体がI層成膜室

113へ導入され流れ116を作る。この流れ116は基体101の表面に沿った壁117と基体101の表面によって囲まれる空間を通りさらに排気管114より排気系へと排気される。このように作成される1層のa-SiGe膜は排気口に近づくにつれて1層中に含まれるGe濃度はなだらかに高くなる分布を持っており、これにともない $E_g$ が小さくなる傾向がある。

よって予めN層が積層されているロール状ステンレス基板上には第2図に示すような太陽電池の1層が積層されることになる。続いて104(1)を出た101は104(P)において所定のP層が積層された後104(O)において透明導電膜を所定の条件で積層し103に巻き取られる。

第2(A)図は本実施例の量産型太陽電池の概略図であり、第2(B)図は本実施例による1層の $E_g$ のプロファイルを示す。201はステンレス基板、202N、202I、202Pは夫々a-SiのN層、a-SiGe傾斜型1層、 $\mu$ C-

律表第IV族の元素及びハロゲンを含むガスの導入管である。各図素の(F)及び(R)は夫々基体101の導入方向から見てFront部及びRear部を意味する。304はマイクロ波プラズマ発生装置(電源等付帯設備図示せず)。305は熱分解用ヒーター307(F)、(R)、308(F)、(R)は夫々、ガスの主な流れる方向を示す矢印。309はタングステンランプで基体101を所定の温度に維持する。所定のガス流量とマイクロ波実効パワー及びヒーター温度を第4表にまとめた。302(F)より導入されたH<sub>2</sub>及びArの混合ガスは304によってプラズマ状態となり、多くの活性な水素原子を発生し、306(F)において、303(F)より導入され、305によって熱分解されたSi<sub>2</sub>F<sub>6</sub>及びGeF<sub>4</sub>の混合ガスから生成される前駆体が金合し化学反応を経ながら308(F)に示す流れ方向に輸送され、101基体(すでにN型a-Si層が積層されている。)に垂直にまず導入される。さらに、301(F)より所定のArを所定の角度 $\theta_1$ で導入すると、

SiのP層である。このように、前記前駆体と前記活性種が金合した後、得られる流れを基体の表面に沿った方向に導くことにより、容易にa-SiGeの傾斜層を作成することが可能である。

このようにして作成したa-SiGe太陽電池は第5表に示すようにロール-ツール-ロールの生産装置においてa-SiGeの傾斜層をもたない $E_g$ が1.4(eV)のa-SiGe太陽電池に比べて光電変換効率 $\eta$ は8.0(%)に対し、9.2(%)へ向上させることができた。

#### 実施例2

続いて実施例2でバッファ層をもつ逆傾斜型バンドプロファイルのa-SiGe太陽電池について説明する。まず、実施例1と同様に第1(A)図に示される量産装置において特に104(1)の1層成膜室を第3図に示す成膜室とした量産装置を用いて本実施例を説明する。

同図において、301(F)、(R)はガス導入管、302(F)、(R)は水素または水素を含むガスの導入管、303(F)、(R)はSiと同類

前記101基体に垂直に導入した流れを307(F)の矢印で示す方向に変化させることが可能である。第3図においてこれとほぼ左右対称に設置された各ガス導入管によって同様に308(R)に示すガス流の発生が可能である。301(F)及び301(R)より導入されるガスの流量と $\theta_1$ 及び $\theta_2$ はバッファ層と逆傾斜層を最適化するために適宜調整することが可能であり、 $\theta_1$ 及び $\theta_2$ については10°以上90°以下の範囲で調整することが可能である。

この最適化の結果、作成条件は第4表にまとめた通りであった。この作成条件で作成されたバッファ層をもつ逆傾斜型のa-SiGe太陽電池の膜厚方向の $E_g$ のプロファイルを第4図に示す。また、第5表にまとめたように(従来例)の $E_g = 1.4$ (eV)で傾斜なしのa-SiGe太陽電池に比べて変換効率で8.0(%)から10.0(%)と大きな効果が認められる。

#### 実施例3

続いて第6図の構成をもつトリプル型の太陽電



## 特開平4-80371 (7)

他のロール ツー ロール量産装置について、本発明が有効であることを示す。第5(A)図は本実施例の概略図である。同図において、504は予備加熱室、505(N)、(I)、(P)、506(N)、(I)、(P)、507(N)、(I)、(P)の各成膜室で添字(N)はN層、添字(I)はI層、添字(P)はP層の成膜室であることを示す。505(I)及び506(I)の概略図は第5(B)図で、夫々、パフ層と逆傾斜型 $\alpha$ -SiGeのボトム層とミドル層を作成する。507(I)の概略図は第5(C)図で、夫々パフ層と逆傾斜型 $\alpha$ -SiCのトップ層を作成する。508は透明導電膜の蒸着室である。第5(B)図及び第5(C)図において、各図番の添字(F)及び(R)は基板501の導入方向に対してFront側とRear側であるのは実施例2と同じである。第5(B)図で509(F)、(R)、510(F)、(R)は各ガス導入管で、511(F)、(R)はマイクロ波プラズマ発生装置、513は基板加熱用タングステンランプである。 $\theta_r$ 及び $\theta_f$ は夫

々基板501とガス噴出管のなす角である。

また第5(C)図において、513、514はガス導入管、515はプラズマ発生装置である。 $\theta$ はガス導入管と基板501とのなす角である。

各1層成膜室における各成膜条件を第6表にまとめた。まず、ボトム層のパフ層と逆傾斜型の $\alpha$ -SiGeの1層について説明する。第5(B)図において、509(F)、(R)からは夫々水素を含むガスが導入され、511(F)、(R)のマイクロ波プラズマ発生装置によって夫々活性化したプラズマ状態となり、成膜室へと輸送されるが途中、510(F)、(R)から導入されたSiF<sub>4</sub>及びGeF<sub>4</sub>と夫々合金化化学反応を経て前駆体を形成しつつ夫々512(F)、(R)に示す流れとなって基板501上に互いにガス導入管より遠くの位置に進むほどバンドギャップが小さくなる傾向をもった $\alpha$ -SiGeの堆積膜を形成する。基板501は予めN層を積層してあるのは前の実施例と同様である。 $\theta_r$ 及び $\theta_f$ はガス導入管と基板501のなす角であるが、パフ層

層をもつ逆傾斜型の $\alpha$ -SiGe太陽電池の最適化に合わせ夫々、最小10°から最大90°まで適宜調整が可能である。トリプルセルにおいてはボトム層は赤外感度の高いバンドギャップの小さなもの例えば1.40(eV)程度のものが現在最適とされているが、本実施例では、ボトム層の逆傾斜部の最小バンドギャップは1.40(eV)、ミドル層のそれは1.65(eV)として最適化をはかることができる。

本実施例においては特に各ガスの流量のバランスとマイクロ波実効パワー及び $\theta_r$ 、 $\theta_f$ の条件出しにより最適化を試みた。

第3表において便宜的にボトム層とミドル層の装置構成はほぼ同じであるため、図番号の後にグッシュを添えたものをミドル層の図番として記した。ボトム層とミドル層のパフ層をもつ逆傾斜のバンドプロファイルは基本的に同じであるが、特に異なる点はボトム層は長波長感度をより強くするためE<sub>g</sub>が小さくなるよう設計する。このためGeF<sub>4</sub>流量がミドル層のそれに比して6倍に

なっているのと、ボトム層の膜厚はミドル層のそれに比して約2倍必要であるため、マイクロ波の実効パワーが5割程度大きくになっている。

次にトップ層の作成について説明する。ここにおいて特徴的なのは、ガス導入管は1本のみで、第5図に示すような $\alpha$ -SiC層のパフ層をもつ逆傾斜型の1層が作成できることである。

第5(C)図において、ガス導入管513より水素とArを514を介して導入し、マイクロ波プラズマ発生装置515によってプラズマにして成膜室へ導入し、ガス導入管514よりSiF<sub>4</sub>とCF<sub>4</sub>を導入し合金させ化学反応を経ながら流れ516及び517を作る。流れ516は基板501の進行方向に対して逆方向に流れ、517は順方向に流れる。516と517の間に挟まれる領域では501上にC(カーボン)成分の少ない $\alpha$ -SiC膜が堆積し、516の流れ方向に進むに従ってC成分の多い $\alpha$ -SiC膜が501上に堆積する。517の流れの方向についても同様に流れの方向に進むに従ってC成分の多い $\alpha$ -SiC膜

特開平4-80371 (8)

表 1

	a-SiGeの例		a-SiCの例	
	ガス	流量(ccm)	ガス	流量(ccm)
ガス導入管	H <sub>2</sub>	5	H <sub>2</sub>	10
	Ar	250	Ar	250
102	SiF <sub>4</sub>	30	SiF <sub>4</sub>	30
	GeF <sub>4</sub>	0.8	CF <sub>4</sub>	2
圧力 (Torr)	0.20		0.20	
基板温度 (℃)	280		280	
マイクロ波実効パワー (W)	180		200	

が501上に堆積する。このようにして第6図に示すバッファ層をもつ逆傾斜型a-SiCのトップ層を作成することが可能である。また、E<sub>g</sub>最小となる膜厚方向に対する位置決めは、第5-3図のx<sub>1</sub>をx<sub>2</sub>の位置とガス導入管と基板501のなす角θを適宜選ぶことにより可能である。

このようにしてボトム、ミドル、トップ層がこの順で積層された基板501に508において透明電極を蒸着してロール503で巻き取る。そして、以上のようにして作成された太陽電池、即ち、各層にバッファ層と逆傾斜型のバンドプロファイルをもったトリプル構造の太陽電池の変換効率は13.5(%)であった。

一方、ボトム層、ミドル層、及びトップ層に夫々最適化されたa-SiGe(E<sub>g</sub>=1.40(eV))、a-Si(E<sub>g</sub>=1.70(eV))、及びa-SiC(E<sub>g</sub>=2.2(eV))を用いて得られたトリプル太陽電池の変換効率が12.1(%)であったのに比べると変換効率で1.4(%)改善されているのがわかる。

表 2  
N層及びP層の作成条件

	N層作成の条件		P層作成の条件	
	ガス	流量(ccm)	ガス	流量(ccm)
105	H <sub>2</sub>	20	H <sub>2</sub>	30
	Ar	250	Ar	250
106	SiF <sub>4</sub>	30	SiF <sub>4</sub>	30
	PH <sub>3</sub>	300(ppm)	BF <sub>3</sub>	400(ppm)
マイクロ波実効パワー (W)	180		180	
圧力 (Torr)	0.20		0.20	
基板温度 (℃)	280		280	

表 3  
傾斜型バンドプロファイルをもつa-SiGeのI層の作成条件表

	I層作成の条件		マイクロ波実効パワー (W)	
	ガス	流量(ccm)		
110a	SiF <sub>4</sub>	30	100	
	GeF <sub>4</sub>	1		
110b	Ar	100	250	
	H <sub>2</sub>	20		
110c	Ar	180	250	
	H <sub>2</sub>	20		
圧力	10(mTorr, 於113)			
基板送り速度	2.5(mm/sec)			
基板温度	250(℃)			

特開平4-80371 (9)

第 4 表  
バッファ層をもつ傾斜型バンドプロファイルのa-SiGeの1層の作成条件

ガス導入管	ガス種	流量 (sccm)	
	301F	Ar	400
	302F	H <sub>2</sub> Ar	50 200
	303F	Si <sub>2</sub> F <sub>6</sub> GeF <sub>4</sub> Ar	30 20 180
	301R	Ar	200
	302R	H <sub>2</sub> Ar	25 100
	303R	Si <sub>2</sub> F <sub>6</sub> GeF <sub>4</sub> Ar	15 10 100
$\phi_r$			30°
$\phi_n$			30°
成膜室内圧力			200(mTorr)
基板送り速度			2.0(mm/sec)
基板温度			250(℃)

第 5 表  
本発明 (実施例1) 、 (実施例2) 及び (従来例) によるa-SiGe太陽電池の炭化効率の比較

実施例	a-SiGe太陽電池の1層のバンドプロファイル	炭化効率 $\eta$ (%)
(1)	傾斜型	9.2
(2)	バッファ層をもつ逆傾斜型	10.0
従来例	E <sub>g</sub> =1.4(eV)で傾斜なし型	8.0

第 6 表  
バッファ層をもつ逆傾斜型トリプル構造太陽電池の作成条件

	ガス導入管	ガス種	流量 (sccm)	マイクロ波実効パワー (W)	
トップ層	513	H <sub>2</sub>	30	300	$\theta = -30^\circ$
	514	Ar SiF <sub>4</sub> CF <sub>4</sub>	1000 30 10		
ミドル層	509F'	H <sub>2</sub>	5	100	$\theta_r' = -15^\circ$
	510F'	Ar SiF <sub>4</sub> GeF <sub>4</sub>	250 30 0.5		
	509R'	H <sub>2</sub>	20	200	$\theta_n' = -45^\circ$
	510R'	Ar SiF <sub>4</sub> GeF <sub>4</sub>	1000 120 2		
ボトム層	509F	H <sub>2</sub>	5	150	$\theta_r = -15^\circ$
	510F	Ar SiF <sub>4</sub> GeF <sub>4</sub>	250 30 3		
	509R	H <sub>2</sub>	20	300	$\theta_n = -45^\circ$
	510R	Ar SiF <sub>4</sub> GeF <sub>4</sub>	1000 120 12		
基板送り速度			2 (mm/sec)		
基板温度			250 (℃)		
圧力 (各層共に)			0.2 (Torr)		

(発明の効果) 、

以上説明したように、特に a-SiGe 及び a-SiC の傾斜型バンドプロファイルを用いた高性能な光起電力素子をロール ツー ロールの量産装置において作成する際に、本発明によれば、傾斜型バンドギャップが良質かつ滑らかに傾斜するという特徴から、最良のものが得られるばかりでなく、成膜室の数を増加する必要がなく、設備投資の軽減、装置運転の管理項目の減少、製品の安定生産、及び生産コストの軽減がもたらされ、高性能な光起電力素子を安価に市場に供給できる効果がある。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1(A)図は、本発明を実施するに際して必要な基本的太陽電池の量産装置の概略図。第1(B)図は太陽電池のN層及びP層を作成するための基本的な成膜室の断面図。第1(C)図は本発明の実施例1で説明される1層作成のための成膜室の断面図。

第2図は実施例1で説明された太陽電池の構成

## 特開平4-80371 (10)

と1層のバンドプロファイルを示す図。

第3図は実施例2で説明される太陽電池の1層作成のための成膜室の概略図。

第4図は同実施例太陽電池の構成とバンドプロファイルの図。

第5(A)図は実施例3においてトリプル型太陽電池を作成するための装置の概略図、第5(B)図は同実施例でa-SiGeのボトム層及びミドル層を作成するための成膜室の概略図、第5(C)図は、トップ層の作成のための成膜室の概略図。

第6図は同実施例のトリプル型太陽電池の構成と各1層のバッファ層をもつ逆傾斜型のバンドプロファイルを示す図。

第7(A)、7(B)図、及び7(C)図は、夫々従来技術の光起電力素子のバンドプロファイルを示す図。夫々PIN型でP型側に受光面があり、1層のバンドプロファイルを示してある。第7(A)図は受光面側にE<sub>g</sub>が大きく、膜厚方向に滑らかに小さくなる傾斜型。第7(B)図は傾

電子帯の正孔のドリフトを助長するよう工夫された逆傾斜型。第7(C)図は第7(B)図においてさらに受光面側にバッファ層を設けたバッファ層をもつ逆傾斜型のバンドプロファイルを示す。

第8図は、本発明の作用を説明する堆積膜形成装置の概略図であり、第9図はこの装置で作成したa-SiGe膜の基体6上のE<sub>g</sub>と膜中Ge濃度の分布を示すグラフである。

第1(A)図において、

- 101…ステンレス基板の基体、
- 102…基板送りロール、
- 103…基板巻取ロール、104…予備加熱室、
- 104(N)…N層成膜室、
- 104(I)…I層成膜室、
- 104(P)…P層成膜室、
- 104(O)…透明導電膜蒸着室、
- 第1(B)図において、
- 105、106…ガス導入管、
- 107…プラズマ発生装置、
- 108…赤外線ランプ、

第1(C)図において、

- 109a、109b…キャビティ型プラズマ発生室、
- 110a、110b…ガス導入口、
- 111a、111b…メッシュ、
- 112a、112b…アルミナセラミックス、
- 113…前駆体と活性種の反応室、
- 114…排気管、115…タングステンランプ、
- 116…活性種と前駆体の流れを示す矢印、
- 117…基体101の表面に沿った方向に具備された壁。

第2(A)図において、

- 201…ステンレス基板の基体、
- 202(N)…a-SiのN層、
- 202(I)…傾斜型バンドプロファイルを持つa-SiGeのI層、
- 202(P)…μC-SiCのP層、

第3図において、

- 301(F),(R)…ガス導入管、
- 302(F),(R)…水素または水素を含むガスの導入管、

- 303(F),(R)…ハロゲンと周期律表IV族の元素を含むガスの導入管、

- 304…マイクロ波プラズマ発生装置、
- 305…熱分解用ヒーター、
- 306(F),(R)…前駆体と活性種の会合空間、
- 307(F),(R)…ガスの流れを示す矢印、
- 308(F),(R)…前駆体と活性種の流れを示す矢印、
- 309…タングステンヒーター、
- θ<sub>1</sub>、θ<sub>2</sub>…基体とガス導入管のなす角度。

第4図において、

- 401…ステンレス基板の基体、
- 402(N)…a-SiのN層、
- 402(I)…バッファ層をもつ逆傾斜型バンドプロファイルのa-SiGe層、
- 402(P)…μC-SiCのP層、
- 403…透明導電膜。

第5(A)図において、

- 501…ステンレスロール基板の基体、
- 502…基板送りロール、

503…基板巻取ロール、  
 504…予備加熱室、  
 505(N), 506(N), 507(N)… $\alpha$ -Siの  
 N層成膜室、  
 505(I), 506(I)…バッファ層をもつ逆傾  
 斜型バンドプロファイルの $\alpha$ -SiGeのI層成膜室、  
 507(I)…バッファ層をもつ逆傾斜型バンドプ  
 ロファイルの $\alpha$ -SiCのI層成膜室、  
 505(P), 506(P), 507(P)… $\mu$ C-SiC  
 のP層成膜室、  
 508…透明導電膜着室。  
 第5(B), 5(C)図において、  
 509(F), (R), 513…水素または水素を含  
 むガスの導入口、  
 510(F), (R), 514…ハロゲンと周期律表  
 第IV族の元素を含むガスの導入口、  
 511(F), (R), 515…マイクロ波プラズマ  
 発生装置、  
 512(F), (R), 516, 517…前駆体と活  
 性種の流れを示す矢印、

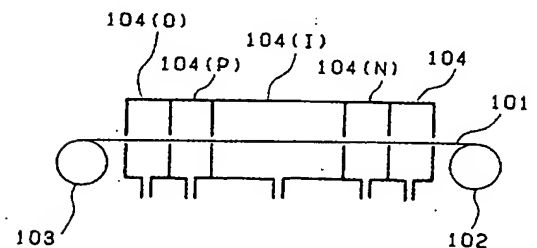
6…基板。

特許出願人 キヤノン株式会社  
 代理人 弁理士 萩 上 豊 規

# 特開平4-80371 (11)

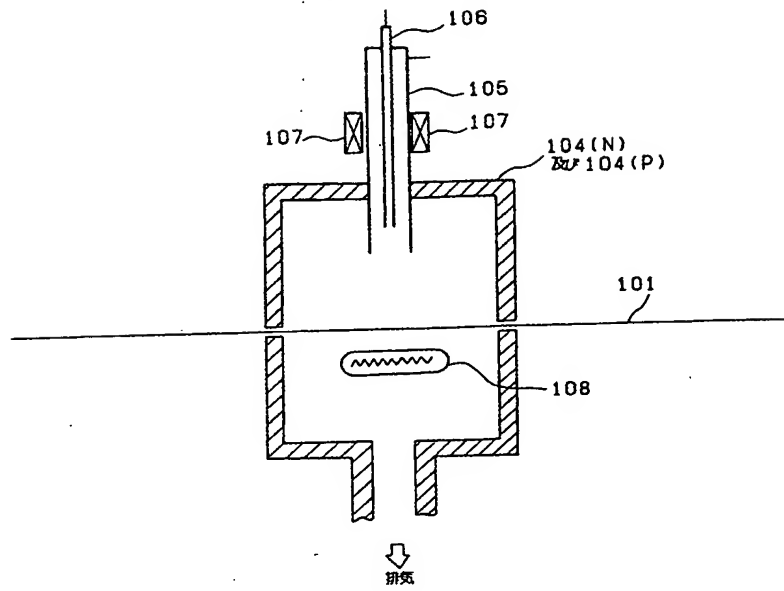
513…赤外線ランプ、  
 $\theta_1, \theta_2, \theta$ …ガス導入口と基板のなす角度、  
 $x_1, x_2$ …ガス導入口の507(I)成膜室にお  
 ける位置を示すチャンバ壁からの距離。  
 第6図において、  
 601…ステンレスロール基板、  
 602(N), 603(N), 604(N)… $\alpha$ -SiのN層、  
 602(I), 603(I)…バッファ層をもつ逆傾  
 斜型バンドプロファイルをもつ $\alpha$ -SiGeのI層、  
 604(I)…バッファ層をもつ逆傾斜型バンドプ  
 ロファイルをもつ $\alpha$ -SiCのI層、  
 602(P), 603(P), 604(P)… $\mu$ C-SiC  
 のP層、  
 605…透明導電膜。  
 第8図において、  
 1…ガス導入口、2…ガス導入口、  
 3…マイクロ波プラズマ発生装置、  
 4…真空チャンバ、  
 5…活性種と前駆体の混合した流れの方向を示す  
 矢印、

第1(A)図

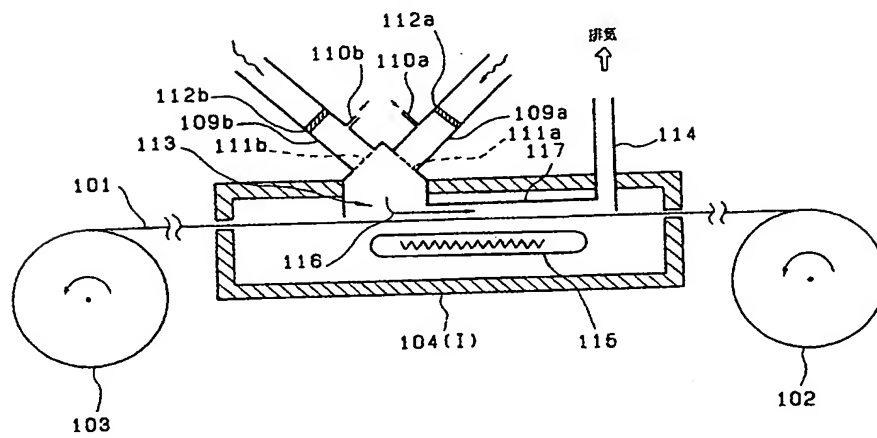


特開平4-80371 (12)

第1(B)図

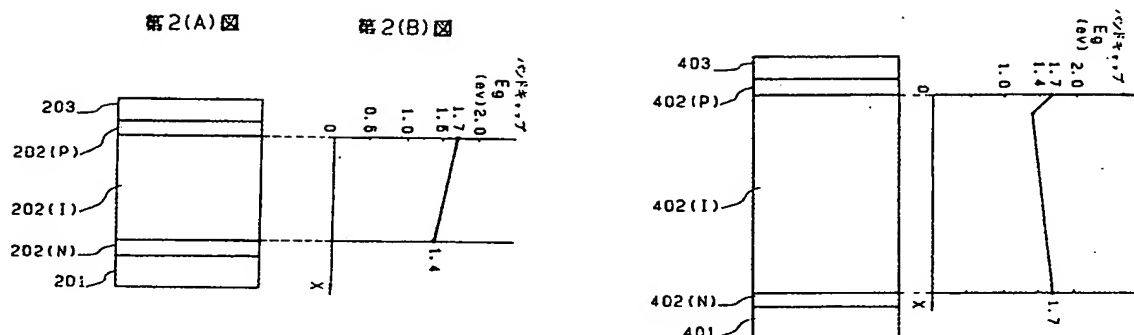


第1(C)図

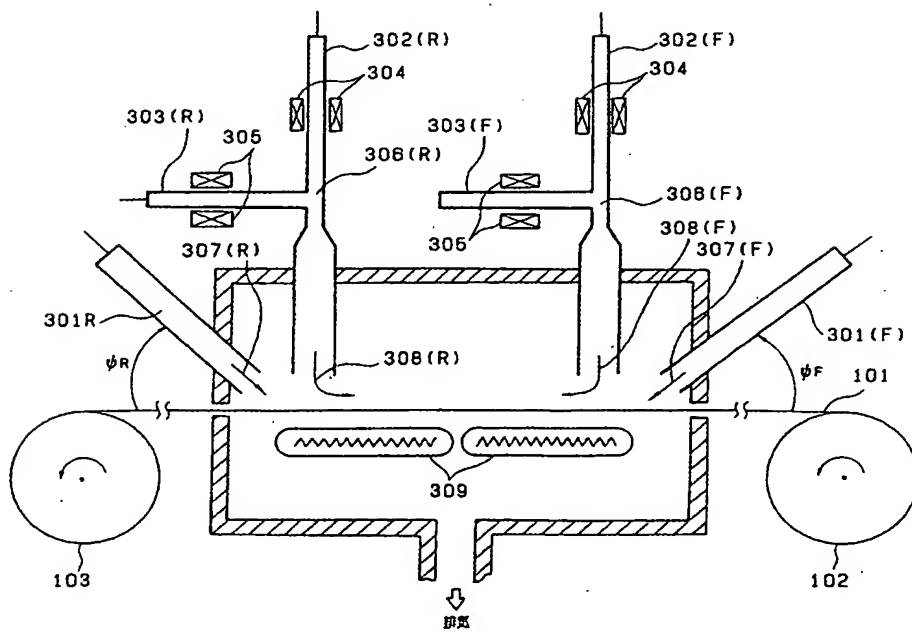


特開平4-80371 (13)

第 4 回

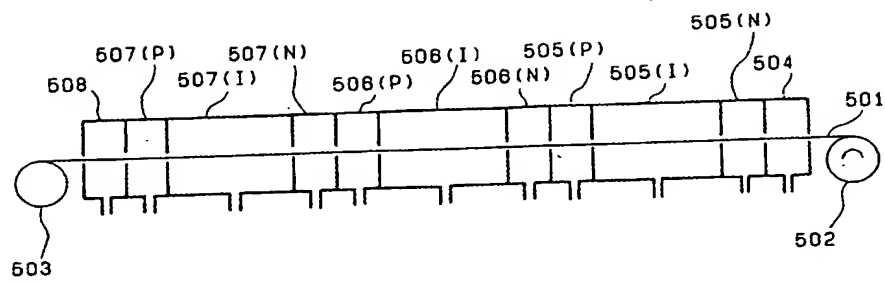


第 3 図

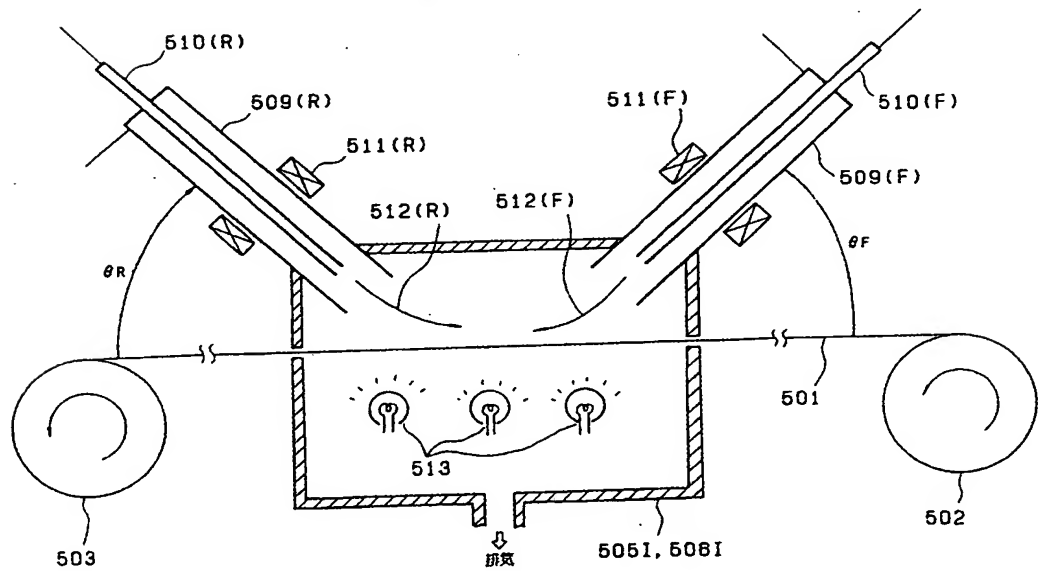


特開平4-80371 (14)

第5(A)図



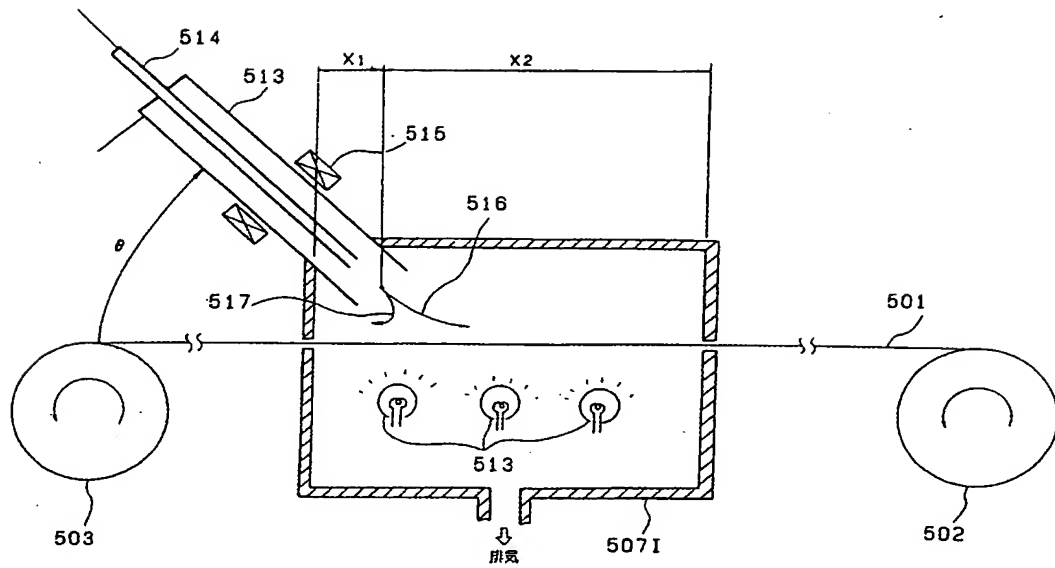
第5(B)図



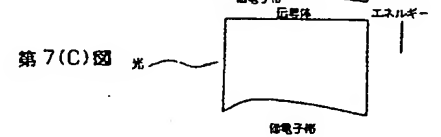
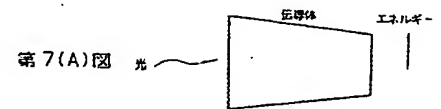
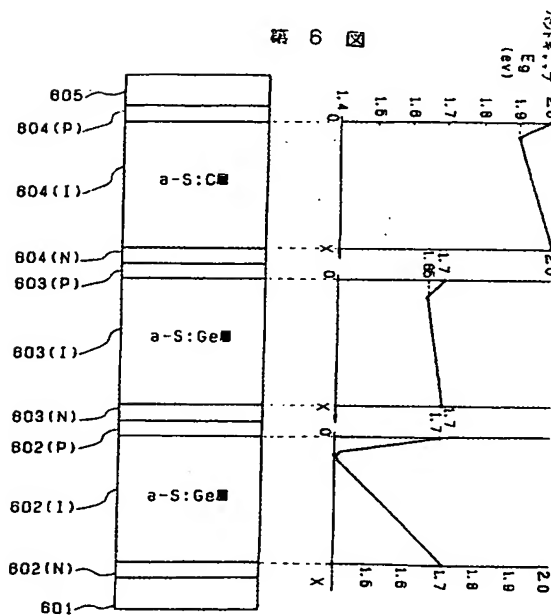


特開平4-80371 (15)

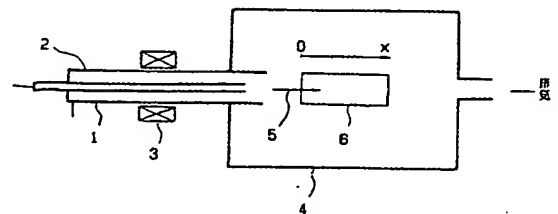
第5(C)図



第6図



第8図



特開平4-80371 (16)

第 9 図

